OIPE IAP13
JAN 27 2006
PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of	:	**Confirmation No. 6454**
Shigeru YOKOI et al.	:	Attorney Docket No. 2003_1452A
Serial No. 10/681,141	:	Group Art Unit 1751
Filed October 9, 2003	:	Examiner Gregory E. Webb

CLEANING LIQUID USED IN PHOTOLITHOGRAPHY AND A METHOD FOR TREATING SUBSTRATE THEREWITH

Mail Stop AMENDMENT

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-297009, filed October 10, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Shigeru YOKOI et al.

By _____
Matthew M. Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/kes
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
January 27, 2006

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

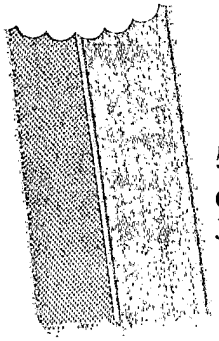
出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月１０日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９７００９

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－２９７００９]

出願人
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

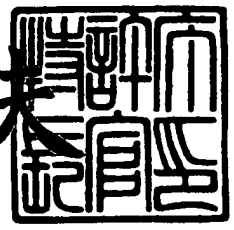
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



２００３年　９月２５日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号　出証特２００３－３０７９０９８

【書類名】　特許願
【整理番号】　T01-02016
【あて先】　特許庁長官殿
【国際特許分類】　G03F　7/42
【発明者】
　【住所又は居所】　神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
　【氏名】　横井　滋
【発明者】
　【住所又は居所】　神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
　【氏名】　脇屋　和正
【発明者】
　【住所又は居所】　神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地　東京応化工業株式会社内
　【氏名】　斎藤　宏二
【特許出願人】
　【識別番号】　000220239
　【氏名又は名称】　東京応化工業株式会社
　【代表者】　内田　春彦
【代理人】
　【識別番号】　100098800
　【弁理士】
　【氏名又は名称】　長谷川　洋子
　【電話番号】　03-3669-0511
【手数料の表示】
　【予納台帳番号】　056410
　【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　要約書　1

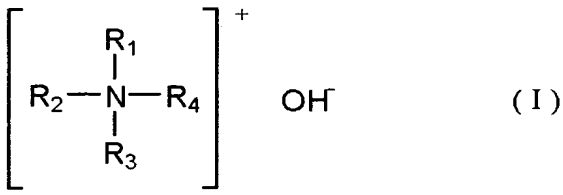
【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　ホトリソグラフィー用洗浄液および基板の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項１】　膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを剥離・溶解するための洗浄液であって、（ａ）下記一般式（I）



（I）

〔式中、R_1、R_2、R_3、R_4のすべての基、あるいは少なくとも３つ以上の基が、それぞれ独立に炭素原子数３～６のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を示し、R_1、R_2、R_3、R_4のうちの１つの基は炭素原子数１～６のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であってもよい〕
で表される第４級アンモニウム水酸化物を０．５～１５質量％、（ｂ）水溶性有機溶媒を６５～９７質量％、および（ｃ）水を０．５～３０質量％含有する洗浄液。

【請求項２】　（ｂ）成分が、ジメチルスルホキシド単独、あるいはジメチルスルホキシドとそれ以外の水溶性有機溶媒との混合溶媒である、請求項１記載の洗浄液。

【請求項３】　（ｂ）成分が、ジメチルスルホキシドと、スルホランおよび／またはＮ－メチル－２－ピロリドンとの混合溶媒である、請求項１または２記載の洗浄液。

【請求項４】　（ｂ）成分が、ジメチルスルホキシドとＮ－メチル－２－ピロリドンとの混合溶媒である、請求項１～３のいずれか１項に記載の洗浄液。

【請求項５】　（ａ）成分が、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、およびメチルトリブチルアンモニウムヒドロキシドの中から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～４のいずれか１項に記載の洗浄液。

【請求項６】　（ａ）成分を１～１０質量％、（ｂ）成分を７０～９６質量

％、（ｃ）成分を１～２５質量％含有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の洗浄液。

【請求項７】　ホトレジストパターンが、放射線の照射により重合しアルカリ不溶化するネガ型ホトレジスト組成物を用いて形成した光硬化パターンである、請求項１～６のいずれか１項に記載の洗浄液。

【請求項８】　金属薄膜を有する基板上に、膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを形成し、次いで、金属薄膜露出部（ホトレジストパターン非形成部）に導電層を形成した後、ホトレジストパターンに請求項１～７のいずれかに記載の洗浄液を接触させて、該ホトレジストパターンを剥離・溶解する、基板の処理方法。

【請求項９】　ホトレジストパターンが、放射線の照射により重合しアルカリ不溶化するネガ型ホトレジスト組成物を用いて形成した光硬化パターンである、請求項８記載の処理方法。

【請求項１０】　金属薄膜を有する基板上に、膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを形成した後、金属薄膜露出部（ホトレジストパターン非形成部）に導電層を形成することなく、ホトレジストパターンに請求項１～７のいずれかに記載の洗浄液を接触させて、該ホトレジストパターンを剥離・溶解する、基板の処理方法。

【請求項１１】　ホトレジストパターンが、放射線の照射により重合しアルカリ不溶化するネガ型ホトレジスト組成物を用いて形成した光硬化パターンである、請求項１０記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、厚膜のホトレジストパターンを剥離・溶解するために用いられるホトリソグラフィー用洗浄液および基板の処理方法に関する。本発明は特にＩＣやＬＳＩ等のバンプ形成に好適に適用される。

【０００２】

【従来の技術】

近年、ＩＣやＬＳＩ等の半導体素子の高集積化やチップサイズの縮小化に伴い、金属配線の微細化や、接続端子である高さ２０μｍ以上のバンプ（微小突起電極）が基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらなるチップサイズの縮小化に対応して金属配線やバンプの高精度化がより一層必要になってきている。

【０００３】

バンプ形成は、例えば、基板上に金属薄膜を形成し、この金属薄膜上にホトリソグラフィー技術によって厚膜のホトレジストパターンを形成した後、導電層（バンプ）を電解めっき法等により設け、次いでホトレジストパターンを除去することによって行われる。

【０００４】

上記ホトレジストパターンは、通常１０～１５０μｍ程度の厚膜で形成されるため、用いるホトレジストは、耐めっき性、パターン形状性等の点から、ネガ型ホトレジスト材料が好適に用いられる。しかしながら、ネガ型ホトレジスト材料はポジ型ホトレジスト材料に比べて除去が困難であり、厚膜パターンではより一層困難となる。

【０００５】

さらに、厚膜ホトレジストパターンでは、厚膜であるがゆえに製造工程中にパターン形状に不具合（倒れ、欠損など）が生じやすくなるのは避けられず、このような場合、作業中途でホトレジストパターンを基板から除去して、再度製造プロセスの当初からやり直すというリワーク（rework）を行う必要が生じる。

【０００６】

上記いずれの場合においても、厚膜のホトレジストパターンを洗浄液槽中に浸漬して基板から剥離（脱落）した後、該剥離したホトレジストパターン（硬化物）が洗浄液槽中において、速やかにかつ完全に溶解される必要がある。剥離したホトレジストパターンが洗浄液中に溶解不十分のまま残存していると、基板に再付着、あるいは後続の浸漬除去処理基板に付着してしまう可能性があり、製造効率上、問題となるからである。併せて、金属薄膜に対する腐食抑止も必要である。バンプ形成した基板ではさらに、ホトレジストパターンとバンプとの界面に変

質膜が形成されることがあるので、かかる変質膜の形成を防止し、バンプの腐食抑止を図る必要もある。

【０００７】

特開平０８－３０１９１１号公報（特許文献１）では、バンプ形成用パターン形成材料として感放射線性樹脂組成物が記載され、段落番号００３２、００４３に、該組成物を用いた光硬化パターンを剥離するための剥離液として、第４級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水の混合物（特には０．５重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのジメチルスルホキシド溶液（１．５重量％含水））が開示されている。しかしこの剥離液では、基板から剥離した光硬化パターンをさらに剥離液中で溶解するには時間を要し、スループットが悪いという問題がある。

【０００８】

特開平１０－２３９８６５号公報（特許文献２）では、バンプ形成用ネガ型ホトレジストを剥離するための剥離液であって、ジメチルスルホキシド、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、および水をそれぞれ特定量含有する組成が示されている。この場合も、特許文献１と同様に、基板から剥離した光硬化パターンをさらに剥離液中で溶解するには時間を要し、スループットが悪いという問題がある。さらに、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノンを必須成分とするが、これはＣｕの変色若しくは腐食を生じるという問題がある。

【０００９】

なお、ホトリソグラフィー分野において、４級アンモニウム水酸化物、ジメチルスルホキシド等の水溶性有機溶媒を含む組成の剥離液として、特開２００１－３２４８２３号公報（特許文献３）、特開平０７－０２８２５４号公報（特許文献４）等に示されるものがあるが、いずれもバンプ形成用の厚膜パターン形成に適する、除去性困難なホトレジストの除去についてはなんら示されていない。

【００１０】

【特許文献１】

特開平０８－３０１９１１号公報（段落番号００３２、００４３）

【特許文献２】

特開平１０－２３９８６５号公報

【特許文献３】

特開２００１－３２４８２３号公報

【特許文献４】

特開平０７－０２８２５４号公報

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

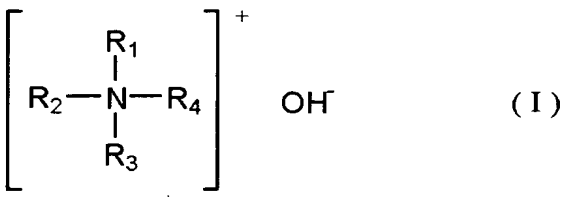
本発明は、上記従来の問題点を解決するためのもので、特にバンプ形成等に用いられる厚膜のホトレジストパターンの基板からの剥離のみならず、該剥離したホトレジストパターンを、基板への再付着のないよう、洗浄液中で速やかに、かつ完全に溶解することができる洗浄液、およびこれを用いた基板の処理方法を提供することを目的とする。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを剥離・溶解するための洗浄液であって、（ａ）下記一般式（Ｉ）

【００１３】



（Ｉ）

【００１４】

〔式中、R_1、R_2、R_3、R_4のすべての基、あるいは少なくとも３つ以上の基が、それぞれ独立に炭素原子数３～６のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を示し、R_1、R_2、R_3、R_4のうちの１つの基は炭素原子数１～６のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であってもよい〕

で表される第４級アンモニウム水酸化物を０．５～１５質量％、（ｂ）水溶性有機溶媒を６５～９７質量％、および（ｃ）水を０．５～３０質量％含有する洗浄

液を提供する。

【００１５】

また本発明は、金属薄膜を有する基板上に、膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを形成し、次いで、金属薄膜露出部（ホトレジストパターン非形成部）に導電層を形成した後、ホトレジストパターンに上記洗浄液を接触させて、該ホトレジストパターンを剥離・溶解する、基板の処理方法を提供する。

【００１６】

また本発明は、金属薄膜を有する基板上に、膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを形成した後、金属薄膜露出部（ホトレジストパターン非形成部）に導電層を形成することなく、ホトレジストパターンに上記洗浄液を接触させて、該ホトレジストパターンを剥離・溶解する、基板の処理方法を提供する。

【００１７】

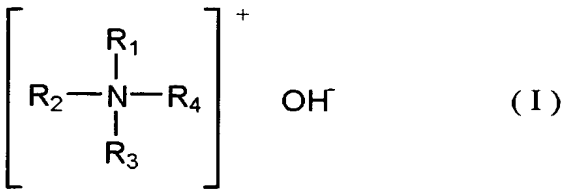
【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

【００１８】

本発明の洗浄液は、金属薄膜を有する基板上に形成された１０～１５０μｍの厚膜のホトレジストパターンの剥離および溶解に用いられるものであり、（ａ）成分は下記一般式（Ｉ）

【００１９】



（Ｉ）

【００２０】

〔式中、R_1、R_2、R_3、R_4のすべての基、あるいは少なくとも３つ以上の基が、それぞれ独立に炭素原子数３～６のアルキル基またはヒドロキシルアルキル基を示し、R_1、R_2、R_3、R_4のうちの１つの基は炭素原子数１～６のアルキル基またはヒドロキシアルキル基であってもよい〕

で表される第４級アンモニウム水酸化物である。R_1、R_2、R_3、R_4のすべて、

あるいは少なくとも３つ以上の基の炭素数が３未満のものを用いた場合、金属薄膜（特にＣｕ等）の腐食が発生する。

【００２１】

（ａ）成分としては、具体的には、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドオキシド、メチルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリブチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。中でもテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドは、ホトレジストパターンの剥離・溶解と、Ｃｕ等の易腐食性金属の腐食抑止を両立し得るという点から最も好ましい。（ａ）成分は１種または２種以上を用いることができる。

【００２２】

（ａ）成分の配合量は、本発明洗浄液中、０．５～１５質量％であり、好ましくは１～１０質量％である。（ａ）成分の配合量が０．５質量％未満ではホトレジストパターンの十分な除去が困難であり、一方、１５質量％超では金属薄膜（Ｃｕなど）またはＳｉ基板への腐食が生じやすい。

【００２３】

（ｂ）成分としての水溶性有機溶媒は、水や他の配合成分と混和性のある有機溶媒であればよく、従来から慣用されているものを用いることができる。具体的にはジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（２－ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン〔＝スルホラン〕等のスルホン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド等のアミド類；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－プロピル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシメチル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシエチル－２－ピロリドン等のラクタム類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエー

テル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体などが挙げられる。なお、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジエチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジイソプロピル－２－イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類は、金属の腐食防止、変色防止の点から使用しないのが望ましい。

【００２４】

本発明では（ｂ）成分として、ジメチルスルホキシド単独、あるいはジメチルスルホキシドとそれ以外の水溶性有機溶媒との混合溶媒を用いることが好ましい。中でもジメチルスルホキシドと、Ｎ－メチル－２－ピロリドンおよび／またはスルホラン、との混合溶媒を用いるのが、ホトレジストの剥離・溶解性能およびＣｕの腐食抑止性能の面から好ましい。特には、ジメチルスルホキシドとＮ－メチル－２－ピロリドンとの混合溶媒が、ホトレジストパターンの剥離性能、溶解性能がともに高いという点から最も好ましい。ジメチルスルホキシドと他の水溶性有機溶媒との混合割合は、ジメチルスルホキシド：他の水溶性有機溶媒＝８：１～１：８（質量比）程度が好ましい。（ｂ）成分は１種または２種以上を用いることができる。

【００２５】

（ｂ）成分の配合量は、本発明洗浄液中、６５～９７質量％であり、好ましくは７０～９６質量％である。（ｂ）成分の配合量が６５質量％未満では金属薄膜やバンプ、Ｓｉ基板への腐食が生じやすく、一方、９７質量％超ではホトレジストパターンの剥離・溶解性能が低下する。

【００２６】

（ｃ）成分としての水の配合量は、本発明洗浄液中、０．５～３０質量％であり、好ましくは１～２５質量％である。（ｃ）成分の配合量が０．５質量％未満ではホトレジストパターンの剥離・溶解性能が不十分であり、一方、３０質量％超では金属薄膜やバンプ、Ｓｉ基板への腐食が生じやすい。

【００２７】

本発明洗浄液の剥離・溶解対象となる厚膜ホトレジストパターンは、バンプ形

成用等に用いられる、厚膜パターン形成用ホトレジスト組成物が広く適用され得る。

【００２８】

このような厚膜パターン形成用ホトレジスト組成物として現在、光重合型ネガ型ホトレジスト組成物、化学増幅型ネガホトレジスト組成物が主流となっているが、本発明洗浄液はこれらに限定されず、ｉ線用ポジ型ホトレジスト組成物、化学増幅型ポジ型ホトレジスト組成物等に対しても効果を奏することが確認されている。

【００２９】

上述した各ホトレジスト組成物の中で最も剥離・溶解が困難であるといわれるのが、放射線の照射により重合し、アルカリ不溶化する光重合型ネガ型ホトレジスト組成物である。本発明洗浄液は、この光重合型ネガ型ホトレジスト組成物を最も効果的に剥離・溶解し得る。

【００３０】

上記光重合型ネガ型ホトレジスト組成物としては、例えば、（メタ）アクリレート、環状アルキル基含有（メタ）アクリレート、スチレン系ポリマー等のポリマー成分、光重合開始剤、溶剤、および架橋剤をおもな構成成分とするもの等が挙げられる。

【００３１】

また化学増幅型ネガ型ホトレジスト組成物としては、ノボラック樹脂等のポリマー成分、架橋剤、光酸発生剤、および溶剤を構成成分とするもの等が挙げられる。

【００３２】

本発明に係る洗浄液の使用態様、該洗浄液を用いた本発明に係る基板の処理方法の具体的態様の一例を以下に示す。ただし本発明はこれら例示に限定されるものではない。

【００３３】

金属薄膜を有する基板上に、放射線の照射により重合しアルカリ不溶化するネガ型ホトレジスト塗布液をスピンコート法、ロールコート法等の公知の方法で塗

布、乾燥してホトレジスト層を設ける。

【００３４】

上記金属薄膜としては、Ｃｕ、Ｃｕ合金、Ａｌ、Ａｌ合金、Ｎｉ、Ａｕ、Ｐｄ等が挙げられる。金属薄膜の形成はＣＶＤ蒸着、スパッタ法、電解めっき法などにより行われるが、特に限定されるものでない。

【００３５】

次いで、該ホトレジスト層にマスクパターンを介して放射線を照射することにより、選択的に露光する。上記ネガ型ホトレジストでは、光照射部が光重合により硬化し、光硬化部となる。なお、放射線は、紫外線、可視光線、遠紫外線、Ｘ線、電子線等を意味する。放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ＫｒＦ、ＡｒＦ、F_2エキシマレーザー等が挙げられる。

【００３６】

次いで現像し、これにより非露光部が除去され、膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターン（光硬化パターン）が形成される。現像方法は常法によることができる。上記ネガ型ホトレジストでは、アルカリ性水溶液を現像液として用いる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４，３，０］－５－ノナン等が挙げられる。現像時間は特に限定されるものでないが、通常、３０～３６０秒間程度である。現像方法は浸漬法、パドル法、スプレー法等、任意の方法が用いられる。

【００３７】

その後、基板上のホトレジスト除去部（基板上の金属薄膜露出部。非露光部）に、導電性金属を充填して導電層形成（バンプ形成）を行う。導電性金属の充填は任意の方法で行うことができるが、電解めっき処理が主流となっている。このようにして所望の高さのバンプを形成する。バンプは通常２０μｍ以上である。

バンプ形成に用いる導電性金属としては、Ｃｕ、Ｃｕ合金、Ａｌ、Ａｌ合金、Ｎｉ、Ａｕ、はんだ等、任意の金属が用いられる。本発明洗浄液は、特にＣｕ、はんだを用いた基板の腐食抑止に効果的である。

【００３８】

このようなバンプ形成においては、ホトレジストパターンは厚膜であることから、製造工程中にパターン崩れ、変形等の不具合の発生が薄膜パターンの場合に比べて多いのは免れない。そのため、バンプ形成前に、ホトレジストパターンに不具合が発生した場合、ホトレジストパターンを基板から除去して、再度当該基板をバンプ形成に供する必要がある。

【００３９】

上述のような、バンプ形成後のホトレジストパターンの除去、あるいはリワーク（rework）のためのホトレジストパターンの除去に、本発明洗浄液が特に有効である。

【００４０】

すなわち、バンプ形成後のホトレジストパターン、あるいはリワーク（rework）のためのホトレジストパターンに、本発明の洗浄液を接触させて、ホトレジストパターンを除去する。

【００４１】

接触方法は洗浄液槽内に基板全体を浸漬して行うのが好ましい。この接触により、硬化パターンが基板より一部溶解しながら剥離（脱落）するが、本発明では、このように剥離した硬化パターンを速やかに溶解するという極めて優れた効果を奏する。基板からの硬化パターンの剥離に優れていても、剥離した硬化パターンの溶解が速やかに行えないと、当該基板、あるいは連続処理の際、後続の基板の処理中に溶解しきれずに残存する硬化パターンやその残渣物が処理中の基板に再付着してしまうおそれがあるからである。

【００４２】

本発明では、従来完全な除去が困難、あるいは除去に長時間を要するネガ型光重合性ホトレジストを用いた光硬化パターンであって、しかも１０～１５０μｍという厚膜の場合であっても、速やかに基板からの剥離、並びに剥離後の硬化パ

ターンの速やかな溶解という優れた効果を有するものである。また本発明では、基板上の金属薄膜、バンプ（導電層）に対し腐食を有効に防止し得る。さらにバンプとホトレジストパターン界面での変質膜の形成も生じない。

【００４３】

基板の浸漬時間は、ホトレジストパターンが基板から剥離するに十分な時間であればよく、特に限定されるものでないが、通常、１０秒～２０分間程度である。処理温度は２５～９０℃程度が好ましく、特には４０～８０℃程度である。本発明洗浄液中、剥離した硬化物は５～６０分間程度で完全に溶解することができた。従来の洗浄液では硬化物の溶解に少なくとも１時間以上かかっていたことから、本発明洗浄液により短時間で厚膜ホトレジストを溶解することが可能となった。

【００４４】

なお、本発明洗浄液による接触工程に先立って、オゾン水および／または過酸化水素水に接触させる工程を設けてもよい。

【００４５】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量％で示す。

【００４６】

［洗浄液の調製］

下記表１に示す組成の洗浄液を調製した。

【００４７】

【表１】

	配　合　成　分（質量%）			
	（ａ）成分	（ｂ）成分	（ｃ）成分	その他の成分
洗浄液１	TPAH（2）	DMSO（95）	（3）	—
洗浄液２	TPAH（2）	DMSO（75）＋SLF（20）	（3）	—
洗浄液３	TPAH（2）	DMSO（75）＋NMP（20）	（3）	—
洗浄液４	MTPAH（2）	DMSO（95）	（3）	—
洗浄液５	TBAH（5）	DMSO（50）＋SLF（15）	（30）	—
洗浄液６	TBAH（5）	DMSO（65）＋NMP（15）	（15）	—
洗浄液７	MTBAH（5）	DMSO（45）＋NMP（30）	（20）	—
比較洗浄液１	—	DMSO（95）	（3）	TMAH（2）
比較洗浄液２	TPAH（0.4）	DMSO（99）	（0.6）	—
比較洗浄液３	TPAH（10）	DMSO（50）	（40）	—
比較洗浄液４	—	DMSO（80）	（9.76）	TMAH（0.24）、MEA（10）
比較洗浄液５	—	DMSO（98）	（1.5）	TMAH（0.5）
比較洗浄液６	—	DMSO（50）＋DMI（40）	（8）	TMAH（2）
比較洗浄液７	—	DPM（62.5）	（12.5）	TMAH（20）、CA（5）

【００４８】

なお、表１に示す各成分は以下のとおりである。

【００４９】

ＴＰＡＨ：　テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド

ＭＴＰＡＨ：　メチルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド

ＴＢＡＨ：　テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

ＭＴＢＡＨ：　メチルトリブチルアンモニウムヒドロキシド

ＤＭＳＯ：　ジメチルスルホキシド

ＳＬＦ：　スルホラン

ＮＭＰ：　Ｎ－メチル－２－ピロリドン

ＤＭＩ：　ジメチルイミダゾリジノン

ＤＰＭ：　ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

ＴＭＡＨ：　テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

ＭＥＡ：　モノエタノールアミン

ＣＡ：　カテコール

【００５０】

（実施例１～７、比較例１～１４）

Ｃｕ薄膜を形成した基板上に、ネガ型ホトレジスト（「ＰＭＥＲ　Ｎ－ＨＣ６００」；東京応化工業（株）製）を塗布、乾燥して、ホトレジスト層を形成した。

【００５１】

次いでこれをパターンを介して露光した後、アルカリ現像処理して、光硬化パターン（膜厚２０μｍ）を形成した。

【００５２】

この基板に対して、表１に示す洗浄液に浸漬処理（浸漬処理条件は表２に示す）した後、純水でリンス処理した。このときの、硬化パターンの剥離・溶解性、金属薄膜（Ｃｕ薄膜）に対する腐食状態をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）を観察することにより評価した。結果を表２に示す。

【００５３】

[硬化パターンの剥離・溶解性]

Ｓ：　硬化パターンが基板上から完全に剥離されていて、かつ、液槽中の剥離硬化パターンも完全に溶解して残渣物が全くみられなかった

Ａ：　硬化パターンが基板上から剥離されているが、液槽中に剥離硬化パターンの未溶解部分がわずかに認められた

Ｂ：　硬化パターンが基板から剥離できなかった

【００５４】

[金属薄膜（Ｃｕ薄膜）の腐食の状態]

Ｓ：　Ｃｕ薄膜に腐食は全く発生しなかった

Ａ：　わずかにＣｕ薄膜表面の腐食（荒れ）がみられた

Ｂ：　Ｃｕ薄膜表面の腐食が発生した

【００５５】

【表２】

	使用洗浄液	浸漬処理条件	硬化パターンの剥離・溶解性	金属薄膜（Cu）の腐食の状態
実施例１	洗浄液１	40分間（60℃）浸漬	S	S
実施例２	洗浄液２	40分間（60℃）浸漬	S	S
実施例３	洗浄液３	40分間（60℃）浸漬	S	S
実施例４	洗浄液４	40分間（60℃）浸漬	S	S
実施例５	洗浄液５	40分間（40℃）浸漬	S	S
実施例６	洗浄液６	40分間（40℃）浸漬	S	S
実施例７	洗浄液７	40分間（40℃）浸漬	S	S
比較例１	比較洗浄液１	40分間（60℃）浸漬	S	B
比較例２	比較洗浄液２	40分間（60℃）浸漬	B	S
比較例３	比較洗浄液３	40分間（60℃）浸漬	S	B
比較例４	比較洗浄液４	40分間（60℃）浸漬	B	B
比較例５	比較洗浄液５	40分間（60℃）浸漬	B	A
比較例６	比較洗浄液６	40分間（60℃）浸漬	S	B
比較例７	比較洗浄液７	40分間（60℃）浸漬	A	B
比較例８	比較洗浄液１	40分間（40℃）浸漬	B	S
比較例９	比較洗浄液２	40分間（40℃）浸漬	B	S
比較例10	比較洗浄液３	40分間（40℃）浸漬	A	A
比較例11	比較洗浄液４	40分間（40℃）浸漬	S	B
比較例12	比較洗浄液５	40分間（40℃）浸漬	B	S
比較例13	比較洗浄液６	40分間（40℃）浸漬	B	S
比較例14	比較洗浄液７	40分間（40℃）浸漬	A	B

【００５６】

（実施例８～１１、比較例１５～１６）

さらに、洗浄液１、３、および比較洗浄液６を用いて、洗浄処理時間を３０分間、２０分間に短縮して、上記と同じ評価基準で、硬化パターンの剥離・溶解性評価を行った。結果を表３に示す。

【００５７】

【表３】

	使用洗浄液	浸漬処理条件	硬化パターンの剥離・溶解性
実施例８	洗浄液１	30分間（60℃）浸漬	S
実施例９	洗浄液３	30分間（60℃）浸漬	S
実施例10	洗浄液１	20分間（60℃）浸漬	A
実施例11	洗浄液３	20分間（60℃）浸漬	S
比較例15	比較洗浄液６	30分間（60℃）浸漬	S
比較例16	比較洗浄液６	20分間（60℃）浸漬	A

【００５８】

（実施例１２、比較例１７～２０）

Ｃｕ薄膜を形成した基板上に、ネガ型ホトレジスト（「ＰＭＥＲ　Ｎ－ＨＣ６００」；東京応化工業（株）製）を塗布、乾燥して、ホトレジスト層を形成した。

【００５９】

次いでこれをパターンを介して露光した後、アルカリ現像処理して、光硬化パターン（膜厚２０μｍ）を形成した。

【００６０】

次いで、Ｃｕ薄膜上に、高温はんだを用いて電解めっき法によりバンプを形成した。

【００６１】

この基板に対して、洗浄液３、比較洗浄液１、２、３および６に浸漬処理（４０分間、６０℃）した後、純水でリンス処理した。このときの、硬化パターンの剥離・溶解性、金属薄膜（Ｃｕ薄膜）に対する腐食状態を上記評価基準に基づき評価した。またバンプに対する腐食状態をＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）を観察し

下記評価基準により評価した。結果を表４に示す。

【００６２】

[バンプの腐食の状態]

Ｓ：　バンプに腐食は全く発生しなかった

Ａ：　わずかにバンプ表面の腐食（荒れ）がみられた

Ｂ：　バンプ表面の腐食が発生した

【００６３】

【表４】

	使用洗浄液	硬化パターンの剥離・溶解性	金属薄膜（Cu）の腐食の状態	バンプの腐食の状態
実施例 12	洗浄液３	S	S	S
比較例 17	比較洗浄液１	S	B	A
比較例 18	比較洗浄液２	B	S	S
比較例 19	比較洗浄液３	S	A	B
比較例 20	比較洗浄液６	S	B	A

【００６４】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明の洗浄液を用いることにより、特にバンプ形成等に用いられる厚膜のホトレジストパターンの基板からの剥離に優れるとともに、該剥離したホトレジストパターンを、基板への再付着のないよう、洗浄液中で速やかに完全に溶解することができ、製造効率の向上を図ることができる。

【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　特にバンプ形成等に用いられる厚膜のホトレジストパターンの基板からの剥離のみならず、該剥離したホトレジストパターンを、基板への再付着のないよう、洗浄液中で速やかに完全に溶解することができるホトリソグラフィー用洗浄液、および基板の処理方法を提供する。

【解決手段】　膜厚１０～１５０μｍのホトレジストパターンを剥離・溶解するための洗浄液であって、（ａ）第４級アンモニウム水酸化物（テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなど）を０．５～１５質量％、（ｂ）水溶性有機溶媒（ジメチルスルホキシド、あるいはそれとＮ－メチル－２－ピロリドン、スルホラン等との混合溶媒など）を６５～９７質量％、および（ｃ）水を０．５～３０質量％含有するホトリソグラフィー用洗浄液、および基板の処理方法。

【選択図】　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００２－２９７００９
受付番号	５０２０１５２６２３８
書類名	特許願
担当官	第一担当上席　　００９０
作成日	平成１４年１０月１１日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成14年10月10日

次頁無

特願２００２－２９７００９

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００２２０２３９］

１．変更年月日　　１９９０年　８月３０日
［変更理由］　　新規登録
住　所　　神奈川県川崎市中原区中丸子１５０番地
氏　名　　東京応化工業株式会社